

①

13

Reference 2

JP Patent Appln. Disclosure No. 02-092852 - 3 April 1990

JP Patent Appln. No. 63-239844 - 27 September 1988

Applicant: Nippon Shokubai Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

Title: Cement dispersant

Claims

1. A cement dispersant comprising cationic resin (A) obtained by: reacting 100 wt parts of polyethyleneglycol polyhalohydrin ether obtained by reacting 1 to 10 mol of epihalohydrin per mol of polyethyleneglycol (a) with 0.1 to 10,000 wt parts of aziridine compound (b) or polyamine (c) and/or a reaction product (B) obtained by reacting said cationic resin (A) with at least one compound selected from the group consisting of acidic compound, quaternarizing agent, unsaturated acid, unsaturated acid amide and unsaturated nitrile.

...

Method for solving the problem and action

...

As said polyamine (c), any ones having two or more amino groups in their molecules may be used without particular limitation, and polyalkyleneimine is preferable and polyethyleneimine is more preferable. ...

...

The reaction product (B) of the present invention is obtained by reacting the cationic resin (A) obtained by the above process with at least one compound selected from the group consisting of acidic

compound, quaternarizing agent, unsaturated acid, unsaturated acid amide and unsaturated nitrile. The reaction is carried out by a neutralization reaction, a quaternarizing reaction or a Michael-addition reaction. In the present invention, acidic compounds include mono- and bivalent organic acid and inorganic acid; quaternarizing agents include monochloroacetic acid, methyl chloride, methyl bromide, epichlorohydrin, benzyl chloride, 1,2-dichloroethane, 1,3-dichloropropane, dimethyl sulfate and diethyl sulfate; unsaturated acids include acrylic acid, methacrylic acid, vinylbenzenesulfonic acid, sulfoethyl acrylate, sulfoethyl methacrylate; unsaturated acid amides include acrylic amide and methacrylamide; and unsaturated nitriles include acrylonitrile and methacrylonitrile.

...

Examples

...

Referential Example 1

1,000 parts of polyethylene glycol having a molecular weight of 1,800 were fed in a flask equipped with a dripping funnel, a stirrer, a thermometer and a reflux condenser and heated up to a temperature of 65°C. 2.1 parts of boron trifluoride etherate were added as a catalyst, 113.1 parts of epichlorohydrin were dropped for 20 minutes and the product was reacted for further 4.5 hours to obtain polyethyleneglycol polychlorohydrin ether.

160 parts of the obtained polyethyleneglycol polychlorohydrin ether were diluted with 1,600 parts of ion exchange water, heated up to a temperature of 80°C, 240 parts of ethyleneimine were dropped for 45 minutes and reacted for 6 hours. When the amount of remaining

ethyleneimine was confirmed to be 1 ppm or less by gas chromatography and the viscosity of resin became constant, the reaction was finished. As a result, cationic resin (1) was obtained.

The obtained resin water solution had a concentration of 20 % and a viscosity (B type) of 360 cps at a temperature of 25°C. The reaction rate of polyethyleneglycol polychlorohydrin ether obtained by analyzing chloro-ions by ion chromatography was 95.2%.

...

Referential Example 8

700 parts of a water solution of the cationic resin (1) obtained in Referential Example 1 were fed in a reactor similar to the one used in the Referential Example 1, 70.3 parts of acrylic acid was dropped for 1 hour at a temperature of 30 °C under stirring. The mixture was stirred for 3 hours at a temperature of 80°C to form a reaction product (1). The reaction rate of acrylic acid measured by a colloid titration method was 87%. The water solution of the reaction product (1) with a concentration of 20% had a viscosity (B type) of 370 cps at a temperature of 25°C.

...

Referential Example 13

Except using 69.3 parts of acrylamide in place of 70.3 parts of acrylic acid in Referential Example 8, the same operation as that carried out in Referential Example 8 was repeated to obtain a reaction product (6). The acrylamide reaction rate measured by a colloid titration method was 81%. The water solution of the reaction product (6) with a concentration of 20% had a viscosity (B type) of 383 cps at a temperature of 25°C.

...

CEMENT DISPERSANT**Publication number:** JP2092852 (A)**Publication date:** 1990-04-03**Inventor(s):** TAWARA HIDEYUKI; ITO HIROSHI; SANO SADANORI**Applicant(s):** NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:****- international:** **C04B24/28; C04B24/32; C04B24/00;** (IPC1-7): C04B24/28; C04B24/32**- European:****Application number:** JP19880239844 19880927**Priority number(s):** JP19880239844 19880927**Abstract of JP 2092852 (A)**

PURPOSE:To provide the title dispersant capable of enhancing the fluidity of cement compositions and of preventing slump loss, containing a cationic resin as a specific polymer. **CONSTITUTION:**The objective dispersant containing a cationic resin A, which can be prepared by the following process: (a) 100 pts.wt. of a polyethylene glycol polyhalohydrin ether formed by reaction of 1mol of polyethylene glycol with 1-10mols of an epihalohydrin, is made to react with 0.1-10000 pts.wt. of (b) an aziridine compound or (c) a polyamine. Or this dispersant contains the resin A and/or a reaction product B from said resin A and at least one kind of compound selected from acidic compounds, quaternarizing agents, unsaturated acids, unsaturated acid amides and unsaturated nitriles. This dispersant imparts compositions such as cement mortar or concrete with high fluidity without causing their remarkable curing retardat on, also giving excellent slump loss- preventive performance.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑯ 公開特許公報(A)

平2-92852

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 平成2年(1990)4月3日

C 04 B 24/28
24/326602-4G
6602-4G

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑱ 発明の名称 セメント分散剤

⑲ 特 願 昭63-239844

⑳ 出 願 昭63(1988)9月27日

㉑ 発 明 者 田 原 秀 行 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉒ 発 明 者 伊 藤 宏 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉓ 発 明 者 佐 野 禎 則 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉔ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

セメント分散剤

2. 特許請求の範囲

1. ポリエチレングリコール1モル当りエピハロヒドリン1～10モルを反応させて得られるポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a)100重量部に、

アジリジン化合物(b)又はポリアミン(c) 0.1～10,000重量部を反応して得られるカチオン性樹脂(A)及び／又は該カチオン性樹脂(A)と酸性化合物、4級化剤、不飽和酸、不飽和酸アミド及び不飽和ニトリルから選ばれる少なくとも1種の化合物との反応生成物(B)を含有してなるセメント分散剤。

2. エピハロヒドリンをポリエチレングリコール1モル当り2～5モルの範囲で反応させてなる請求項1に記載のセメント分散剤。

3. アジリジン化合物(b)又はポリアミン(c)をポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル

(a)100重量部当り1～500重量部の範囲で反応させてなる請求項1に記載のセメント分散剤。

4. ポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a)とアジリジン化合物(b)又はポリアミン(c)とから得られるカチオン性樹脂(A)が5～100重量部の範囲の最終濃度になる水溶液中で0～200℃の温度で反応させてなる請求項1に記載のセメント分散剤。

5. ポリエチレングリコールが分子量200～100,000の範囲にある請求項1に記載のセメント分散剤。

6. エピハロヒドリンがエピクロロヒドリンである請求項1に記載のセメント分散剤。

7. アジリジン化合物(b)がエチレンイミンである請求項1に記載のセメント分散剤。

8. ポリアミン(c)がポリアルキレンイミンである請求項1に記載のセメント分散剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はスランブロス防止性能を有するセメン

ト分散剤に関し、詳しくは、セメントモルタル、コンクリートなどのセメント組成物に配合して、その流動性を高め且つ流動性の経時的低下（以下、スランブロスという。）を防止して、施工性を向上せしめる薬剤に関するものである。

（従来の技術）

モルタルやコンクリートなどのセメント組成物は、セメントと水との水和反応などにより、配合後の時間の経過と共にコンシステンシーが低下し、作業性の低下をきたす。この現象は、一般にスランブロスと呼ばれている。

セメント組成物におけるスランブロスは、生コンクリートにおいて、運搬時間の制限、打設現場での待機時間等による品質変化、施工性不良、コールドジョイント等による耐久性低下などの障害をおこす。また、コンクリート二次製品製造工場などにおいて、セメント組成物のポンプ圧送を昼休みやトラブルによつて一次中断し、その後圧送を再開した時に、圧送圧が急激に増加したりポンプが閉塞するなどの事故の原因となり、また型枠

にセメント組成物を打ち込んだ後、何らかの理由で締め固めなどの成型が遅れた場合に未充填等の問題を生ずる。したがって、セメント組成物におけるスランブロスは、生コンクリート工場、二次製品製造工場その他において、セメント組成物の品質管理上および施工性改善のために解決しなければならない重要な課題である。

従来、スランブロスの防止対策としては、次のような方法が知られていた。

- イ) コンクリートの単位水量を増加する方法。
- ロ) セメント分散剤の後添加による方法。
- ハ) セメント分散剤の繰り返し添加による方法。
- ニ) 凝結遅延剤の添加あるいはセメント分散剤との併用による方法。

上記イ)の方法は、セメント組成物の打設に至るまでのスランブロスを見込んで単位水量を増大する方法であるが、これにより施工性の改善は図れても、硬化物の強度低下や乾燥収縮によるひび割れ発生等により耐久性低下をきたすという品質上の不利あるいは所定強度を得るために単位セメ

ント量を増大するという経済的な不利を伴なり。

ロ)の方法は、一時的な流動性改善策であり、スランブ維持の目的を終了した後にもセメント分散剤がセメント組成物中に局在的に残存し、局部的なブリージングの発生、ひいては強度低下などの悪影響をもたらす。

ハ)の方法は、スランブロスした時点で混和剤を再添加する方法であり、スランブロスを完全に防止するものではない。しかも、繰り返し添加という作業性、経済性の不利がある。

ニ)の方法は、オキシカルボン酸塩、リグニンスルホン酸塩、デキストリン、フミン酸等の遅延剤を単独あるいはセメント分散剤との併用により、セメント組成物の凝結時間を遅延させて流動性を維持させようとする方法であり、過剰添加の場合、強度低下や硬化不良などの事故を招く危険性が非常に大きい。

このように、いずれの方法も各々欠点を有しており、実用上問題があつた。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明者らは、上記欠点を改善し、セメント組成物に添加して、その流動性を高め且つスランブロスを防止することのできる薬剤について鋭意研究した結果、特定の重合体が有効であることを見出して、本発明に到達した。

（問題点を解決するための手段および作用）

すなわち、本発明は

ポリエチレングリコール1モル当りエビハロヒドリン1～10モルを反応させて得られるポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a) 100重量部に、

アジリジン化合物(b)又はポリアミン(c) 0.1～10,000重量部を反応して得られるカチオン性樹脂(A)及び／又は該カチオン性樹脂(A)と酸性化合物、4級化剤、不飽和酸、不飽和酸アミド及び不飽和ニトリルから選ばれる少なくとも1種の化合物との反応生成物(B)を含有してなるセメント分散剤に関するものである。

本発明中の分散剤で使用されるポリエチレング

リコールとしては、その分子量が200~100,000の範囲のものが好ましく、より好ましくは600~50,000、最も好ましくは1,000~20,000のものが好適に用いられる。すなわち、分子量が200未満では、水溶性樹脂を製造する際にゲル化し易く、一方、100,000を超える場合には、エピハロヒドリンとの反応性が低くなり、本発明の目的に合致したカチオン性樹脂(A)を得られなくなるからである。

本発明で使用するエピハロヒドリンの具体例としては、例えばエピクロルヒドリン、エピ^ブロムヒドリン等が挙げられるが、工業上の入手の容易性からエピクロルヒドリンを用いることが好ましい。

本発明の製造方法においてポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a)の合成にはポリエチレングリコールを用いることが必須であるが、ポリエチレングリコールの代りに他のポリアルキレングリコール、例えばポリプロピレングリコールやエチレングリコール-プロピレングリコール

ソイミン、より好ましくはエチレンイミンである。

ポリエチレングリコールとエピハロヒドリンからポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a)を得るには、ポリエチレングリコールにブレンステッド酸やルイス酸を触媒として加え、30~150℃、好ましくは50~100℃でエピハロヒドリンとを反応させればよい。ルイス酸やブレンステッド酸としては硫酸、パラトルエンスルホン酸、過塩素酸、塩化アルミニウム、フッ化ホウ素エーテル錯体等が挙げられるが、なかでもフッ化ホウ素エーテル錯体が特に好ましい。その使用量は、ポリエチレングリコールに対して0.01~1重量%、好ましくは0.02~0.5重量%である。ポリエチレングリコールとエピハロヒドリンの割合は、ポリエチレングリコール1モル当りエピハロヒドリンが1~10モル、好ましくは2~5モルの量である。すなわち、エピハロヒドリンの量が1モル未満では未反応のポリエチレングリコールが残存し、本発明の目的に合致するカチオン性樹脂(A)が得られず、分散剤としての性

共重合体を用いてもよい。

本発明において用いられるアジリジン化合物(b)としては、1分子中にアジリジン基を1個有するものであれば、特に制限されることなく用いられる。例えば、アジリジン環に置換基を有するものや、あるいはこれらアジリジン化合物の2種以上が用いられてもよい。

このようなアジリジン化合物(b)の具体例としては、エチレンイミン、プロピレンイミン、ブチレンイミン、N-ヒドロキシエチルエチレンイミン、N-シアノエチルエチレンイミン、N-メチルエチレンイミン、N-エチルエチレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-アセチルエチレンイミン、N-メタクリロイルアジリジン、 β -アジリジニルメチルプロピ^ネート、 β -アジリジニルエチルメタクリレート等が挙げられる。

本発明において用いられるアジリジン化合物(b)は、上記に含まれるようなものであるが、経済上の利点、ポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a)との反応性から好ましくはアルキレ

能も不十分なものとなる。逆に10モルを超える場合には、カチオン性樹脂(A)の製造時にゲル化を生じ易いので適当ではない。

本発明におけるカチオン性樹脂(A)は、前記手順で得たポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a)またはその水溶液にアジリジン化合物(b)を加えて開環付加重合反応させることによつて製造することができる。その際、ポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a)とアジリジン化合物(b)の重量比は100/0.1~10,000、好ましくは100/1~500、最も好ましくは100/10~250の範囲で選ばれる。すなわち、アジリジン化合物(b)が0.1未満では分散剤として用いたときに性能が不十分であり、一方、10,000を超えると経済的に不利である。又、反応は得られるカチオン性樹脂(A)の最終濃度が5~100重量%の水溶液、好ましくは20~70重量%の水溶液で、通常アジリジン化合物(b)を開環重合反応させる温度、例えば0~200℃、好ましくは50~100℃の温度で行うことが好ま

しい。最終濃度が5重量%未満の水溶液中では反応が遅く、分散剤として用いたとき性能が不十分である。又、反応時の温度が0℃未満では反応速度が遅く、一方、200℃を越えると反応の制御が困難である。この方法によつて得られるカチオン性樹脂(A)は、幅広い分子量のものに調節することが可能で、例えば1,000～200万、好ましくは5,000～100万である。

本発明におけるカチオン性樹脂(A)は、ポリエチレングリコールポリハロヒドリンエーテル(a)又はその水溶液にポリアミン(c)を加えて付加反応させることによつても製造することができる。該ポリアミン(c)としては、分子内にアミノ基を2個以上有するものであれば特に制限なく使用することができるが、ポリアルキレンイミンが好ましく、ポリエチレンイミンがより好ましい。又、該ポリアミン(c)の好適な使用量はアジリジン化合物(b)の場合と同様である。但し、本発明においては前者の方法により得られるカチオン性樹脂(A)が好ましい。

本発明における反応生成物(B)とは、前記手順で

られる。

カチオン性樹脂(A)及び／又は該カチオン性樹脂(A)の誘導体である反応生成物(B)の分子量は広い範囲のものが使用できるが、セメント分散剤として好ましい分子量範囲は1,000～500,000の範囲である。

また、本発明のセメント分散剤は、カチオン性樹脂(A)及び／又は反応生成物(B)を必須成分として、他の公知のセメント混和剤と組み合わせて使用することも可能である。

このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気速行剤、セメント湿潤分散剤、防水剤、強度増進剤、硬化促進剤等を挙げることができる。

本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬性セメント、あるいは石膏等のセメント以外の水硬材料等に用いることができる。

本発明のセメント分散剤の使用方法としては、例えば練り混ぜ水に溶解したのちセメント組成物

得られたカチオン性樹脂(A)と酸性化合物、4級化剤、不飽和酸、不飽和酸アミド及び不飽和ニトリルから選ばれる少なくとも1種の化合物とを反応して得られるものである。その反応形態は、例えば中和反応、4級化反応、マイケル付加反応とすることができる。この反応に用いる酸性化合物としては、例えば一価及び二価の有機酸、無機酸等が、4級化剤としては、例えばモノクロル酢酸、塩化メチル、臭化メチル、エピクロルヒドリン、塩化ベンジル、1,2-ジクロルエタン、1,3-ジクロルプロパン、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等が、不飽和酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニルベンゼンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート等が、不飽和酸アミドとしては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド等が、不飽和ニトリルとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

反応生成物(B)はカチオン性樹脂(A)と上記化合物の1種以上とから1種以上の反応形態を介して得

調製時に練り混ぜ水と同時に添加する方法、あるいは既に練り上がったセメント組成物に添加する方法等のいずれの方法も採用できる。

本発明のセメント分散剤の使用量は、セメント組成物中のセメントに対して、固形分重量%として0.005～2.5%が良い。0.005%未満であると、充分なスランブロス防止性能が得られないことがある。また、2.5%を越える多量になると、経済的に不利であつたり凝結遅延や速行空気量過多などの問題を引きおこしたりすることがある。

(発明の効果)

本発明のセメント分散剤は、セメントモルタルやコンクリート等のセメント組成物に対して大きな硬化遅延性をもたらしことなく高い流動性を発揮し、かつ優れたスランブロス防止性能を有しているため、モルタル工事やコンクリート工事において、作業性に著しい改善をもたらすものである。

したがつて、本発明のセメント分散剤は、例えばレディミクストコンクリートをはじめとするコンクリートの流動化剤として有効に使用できるの

はもちろんのこと、特にプラント同時添加型の高性能A E減水剤として高減水率配合のレディミクストコンクリートの製造を容易に実現できるものである。さらに、コンクリート二次製品製造用高性能減水剤としても、有効に使用できるものである。

(実施例)

次に本発明のセメント分散剤について参考例及び実施例を挙げて更に詳細に説明するが、もちろん本発明はこれだけに限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り%は重量%、また部は重量部を表わすものとする。

参考例 1

滴下ロート、攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えたフラスコに分子量1,800のポリエチレングリコール1,000部を仕込み、65℃に加熱した。触媒として三フッ化ホウ素エーテラート2.1部を加えたのち、エピクロルヒドリン113.1部を20分間にわたって滴下し、さらに4.5時間反応を行なうことによりポリエチレングリコールポ

リクロルヒドリンエーテルを得た。

得られたポリエチレングリコールポリクロルヒドリンエーテル160部をイオン交換水1,600部で希釈し、80℃に加熱し、ついでエチレンジミン240部を45分間にわたって滴下し、6時間反応を続けて、ガスクロマトグラフィーで残存エチレンジミンが1 ppm以下でかつ樹脂の粘度が一定になったことを確認して反応完了とし、カチオン性樹脂(1)を得た。

得られた樹脂水溶液の濃度は20%で、25℃における粘度(B型)は360 cpsであつた。又、イオンクロマトグラフィーでクロルイオンを分析することにより求めたポリエチレングリコールポリクロルヒドリンエーテルの反応率は95.2%であつた。

参考例 2～7

参考例 1において用いた原料の種類とその使用量及び反応の際の条件を第1表に示したとおりとした以外は、参考例 1と同様の操作を繰り返してカチオン性樹脂(2)～(7)を得た。これらの樹脂の水溶液の性状は第1表に示したとおりであつた。

第 1 表

参 考 例		2	3	4	5	6	7
カチオン性樹脂		(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
ポリエチレングリコールポリクロルヒドリンエーテルの合成							
用いたポリエチレングリコールの分子量		1,800	1,000	3,800	7,500	7,500	12,980
ポリエチレングリコール/エピクロルヒドリン使用比率（モル比）		1/2.2	1/1.6	1/2.2	1/2.2	1/2.2	1/3.0
触 媒 一 フッ化ホウ素エーテル錯体 一							
触媒/エピクロルヒドリン使用比率（モル比）		1/83	1/115	1/20	1/20	1/20	1/10
反 応 時 間（hr）		4.5	3	2	5	3	3
反 応 温 度（℃）		65	65	80	75	75	80
水溶性樹脂の合成							
ポリアルキレングリコールポリクロルヒドリンエーテル/エチレンジミン使用比率（重量％）		40/60	40/60	50/50	50/50	70/30	50/50
最 終 濃 度（重量％）		40	20	30	50	40	60
反 応 時 間（hr）		6	8	6	6.5	4	5
反 応 温 度（℃）		80	70	80	80	80	90
水溶液粘度（B型）	得られた樹脂液	16,700	480	680	9,380	2,060	18,100
（cps）〔25℃〕	20％水溶液	700	480	202	63	128	69
ポリアルキレングリコールポリクロルヒドリンエーテルの反応率（％）		94.3	94.1	98.9	90.0	98.2	90.5

参考例 8

参考例 1 で用いたのと同様の反応容器に、参考例 1 で得たカチオン性樹脂(1)の水溶液 700 部を仕込み、撹拌下 30℃でアクリル酸 70.3 部を 1 時間で滴下した。混合物を 3 時間 80℃で撹拌し、反応生成物(1)を得た。コロイド滴定法によりアクリル酸反応率を測定したところ 87%であつた。この反応生成物(1)の 20%で 25℃における粘度(B型)は 370 cps であつた。

参考例 9

参考例 8 におけるアクリル酸 70.3 部の代わりに、無水フタル酸 144.6 部を脱イオン水 150 部に溶解した溶液を用いる以外は参考例 8 と同様の操作をくり返して反応生成物(2)を得た。コロイド滴定法により無水フタル酸反応率を測定したところ 74%であつた。この反応生成物(2)の 20%で 25℃における粘度(B型)は 390 cps であつた。

参考例 10

参考例 8 におけるアクリル酸 70.3 部の代わり

間撹拌した。次いで水酸化ナトリウム 56.3 部と水 506.7 部を加え、混合物を 1 時間還流し、減圧下 50℃でアンモニアを除去し、反応生成物(5)を得た。コロイド滴定法によりアクリロニトリル反応率を測定したところ 83%であつた。この反応生成物(5)の 20%で 25℃における粘度(B型)は 380 cps であつた。

参考例 13

参考例 8 におけるアクリル酸 70.3 部の代わりにアクリルアミド 69.3 部を用いる以外は参考例 8 と同様の操作をくり返して反応生成物(6)を得た。コロイド滴定法によりアクリルアミド反応率を測定したところ 81%であつた。この反応生成物(6)の 20%で 25℃における粘度(B型)は 383 cps であつた。

比較参考例 1～3

参考例 1 において用いた原料の種類とその使用量及び反応の際の条件を第 2 表に示したとおりとする以外は参考例 1 と同様の操作をくり返して、比較用水溶性樹脂(1)～(3)を得た。これら樹脂の水溶液の性状は第 2 表に示したとおりであつた。

に、クロロ酢酸 92.3 部を用い、これを 0℃で滴下する以外は参考例 8 と同様の操作をくり返して反応生成物(3)を得た。コロイド滴定法によりクロロ酢酸反応率を測定したところ 92%であつた。この反応生成物(3)の 20%で 25℃における粘度(B型)は 375 cps であつた。

参考例 11

参考例 8 におけるアクリル酸 70.3 部の代わりに、無水マレイン酸 95.7 部を脱イオン水 100 部に溶解した溶液を用い、撹拌の時間を 12 時間とする以外は参考例 8 と同様の操作をくり返して反応生成物(4)を得た。コロイド滴定法により無水マレイン酸反応率を測定したところ 78%であつた。この反応生成物(4)の 20%で 25℃における粘度(B型)は 380 cps であつた。

参考例 12

参考例 1 で用いたのと同様の反応容器に、参考例 1 で得たカチオン性樹脂(1)の水溶液 700 部を仕込み、撹拌下 30℃でアクリロニトリル 51.8 部を 1 時間で滴下し、さらにこの温度を保ち 3 時

第 2 表

比 較 参 考 例		1	2	3
比 較 用 水 溶 性 樹 脂		(1)	(2)	(3)
ポリエチレングリコールポリクロロヒドリンエーテルの合成				
用いたポリエチレングリコールの分子量		7,500	3,800	180
ポリエチレングリコール/エピクロロヒドリン使用比率(モル比)		1/2.2	1/10	1/2.2
触 媒		—フツ化ホウ素エーテル錯体—		
触媒/エピクロロヒドリン使用比率(モル比)		1/20	1/100	1/830
反 応 時 間 (hr)		5	3	4
反 応 温 度 (℃)		75	75	65
比 較 用 樹 脂 の 合 成				
ポリアルキレングリコールポリクロロヒドリンエーテル/ エチレンジイミン使用比率(重量%)		99.1/0.1	50/50	40/60
最 終 濃 度 (重量%)		40	30	40
反 応 時 間 (hr)		6	—	—
反 応 温 度 (℃)		80	80	70
水溶液粘度(B型)	得られた樹脂液	104	反応中にゲル	反応中にゲル
(cps) [25℃]	20重量%水溶液	24		

実施例 1

セメントとして普通ポルトランドセメント(住友セメント製)、細骨材として淀川産川砂(比重2.51、粗粒率[F.M.]2.78)、粗骨材として高槻産碎石(比重2.68、粗粒率[F.M.]6.73)およびセメント分散剤として参考例1で得たカチオン性樹脂(1)を用い、単位セメント量 320 kg/m^3 、単位水量 166 kg/m^3 (水/セメント比51.9%)、単位細骨材量 890 kg/m^3 、単位粗骨材量 941 kg/m^3 (細骨材率49%)およびセメント分散剤添加量0.35%(対セメント)の配合で、練り混ぜ量が30ℓとなるようにそれぞれの材料を計量し、可傾式ミキサーに全材料を投入した。直ちに回転数35 r.p.m.で3分間練り混ぜを行い、目標スランプ18cm、目標空気量4.5%(目標空気量に達しない場合は微量の空気速行剤山本化学製「グインソル」を使用した。)の流動化コンクリートを調製した。得られた練り上り直後の流動化コンクリートをサンプリングし、そのスランプおよび空気量を測定した。

練り上り後、可傾式ミキサーの回転数を3 r.p.m.に下げて、引き続き練り混ぜを行い、60分後のスランプおよび空気量を測定して、それらの経時変化をみた。

また、得られた流動化コンクリートの圧縮強度および凝結時間も測定した。これらの測定結果を第3表に示した。

なお、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格(JIS A 6204)に準拠して行つた。

実施例 2～13

セメント分散剤として、参考例2～13で得たカチオン性樹脂(2)～(7)および反応生成物(1)～(6)のそれぞれを第4表に示された添加量で使用する他は実施例1と同様の操作を繰り返して流動化コンクリートを調製し、それらのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第3表に示す。

比較例 1

実施例 1 においてカチオン性樹脂(1)の代わりに市販のナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物をセメント分散剤として添加量 0.4 % (対セメント) で使用する他は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第 3 表に示す。

比較例 2

実施例 1 においてカチオン性樹脂(1)の代わりにポリアクリル酸ナトリウム(数平均分子量 11000)をセメント分散剤として添加量 1.0 % (対セメント) で使用する他は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第 3 表に示す。

比較例 3

実施例 1 においてカチオン性樹脂(1)の代わりに比較参考例 1 で得た比較用水溶性樹脂(1)をセメン

ト分散剤として添加量 0.5 % (対セメント) で使用する他は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第 3 表に示す。

第 3 表

例	使用したセメント分散剤		練り上がり直後		60 分後		スランプ 残 存 率 (%) (注 1)	圧縮強度 材令 28 日 (kg/cm ²)	凝 結 時 間 (時:分) 始発/終結
		添加量(固形分、%) (対セメント)	スランプ (cm)	空気量 (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)			
実施例	1	カチオン性樹脂 (1)	0.38	19.0	4.5	18.0	4.8	95	5:15/7:05
	2	(2)	0.45	18.9	4.0	18.2	4.0	96	5:20/7:40
	3	(3)	0.40	18.5	4.2	17.7	4.3	96	5:30/7:30
	4	(4)	0.38	18.8	4.6	17.8	4.5	95	5:15/7:20
	5	(5)	0.35	18.8	5.0	17.5	4.8	93	5:20/7:05
	6	(6)	0.38	18.4	4.9	17.7	4.7	96	5:10/7:00
	7	(7)	0.35	19.2	5.2	18.0	4.9	94	5:00/7:05
	8	反応生成物 (1)	0.35	18.8	5.0	17.9	4.3	95	5:30/7:40
	9	(2)	0.36	18.6	4.8	17.5	4.2	94	5:40/7:45
	10	(3)	0.36	18.0	4.0	17.2	4.0	96	5:30/7:25
	11	(4)	0.36	18.2	4.3	17.3	4.4	95	5:20/7:15
	12	(5)	0.40	18.8	4.6	17.3	4.2	92	5:10/7:00
比較例	1	NSF (注 2)	0.40	18.0	4.9	7.0	4.8	39	5:40/7:30
	2	ポリアクリル酸ナトリウム	1.0	10.0	3.0	5.8	3.1	58	7:10/9:45
	3	比較用水溶性樹脂 (1)	0.80	14.3	5.8	6.0	5.5	42	5:20/7:10

(注 1) スランプ残存率(%) = $\frac{60 \text{ 分後スランプ}}{\text{練り上がり直後スランプ}} \times 100$

(注 2) NSF : ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物

第3表の結果から、本発明のセメント分散剤がほとんど硬化遅延性を示すことなく、優れたスランプロス防止性能を発揮することは明白である。

一方、比較例1のナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物はスランプロスが非常に大きい。また、比較例2～3の各分散剤は、練り上り直後のスランプが小さく、セメント分散能に劣つたものである。さらに比較例2のポリアクリル酸ナトリウムは硬化遅延が著しい。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社